

ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE GLIFOSATO EN DOS SUELOS ARGENTINOS

**MARÍA INÉS MAITRE, EDUARDO LORENZATTI,
ARGELIA LENARDÓN y SUSANA ENRIQUE**

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química, INTEC, Güemes 3450,
3000, Santa Fe, Argentina. E-mail: mimaitre@santafe-conicet.gov.ar

RESUMEN

Los mecanismos sortivos del suelo (adsorción y desorción) determinan la distribución de los contaminantes del suelo y por ende su presencia en distintos compartimentos ambientales, influyendo sobre el transporte y degradación de estos. La gran expansión que tuvo la siembra directa en Argentina trajo aparejado un incremento en el uso del herbicida glifosato (N-fosfonometil glicina) utilizado fundamentalmente en cultivos de la soja, generando que gran parte del herbicida llegue al suelo e interactúe en él. El objetivo de este trabajo fue el estudio de la adsorción-desorción del herbicida glifosato en los suelos Argiudol Típico y Argiudol Ácuico de regiones de intensa actividad agrícola con predominio de siembra de soja transgénica. Se utilizó para este estudio glifosato ácido, 99% de pureza, y sal de isopropilamonio, formulada al 48%. Se verificó adsorción de grado medio a elevado en los horizontes A1 de ambos suelos, con valores algo superiores para el caso de la sal de isopropilamonio. Las desorciones logradas en ensayos de laboratorio señalaron valores medios de entre 51 y 69 % para ambos productos en los dos suelos estudiados.

Palabras clave:

glifosato, sorción, contaminación de suelo.

ADSORPTION AND DESORPTION OF GLYPHOSATE IN TWO ARGENTINIAN SOILS

**MARÍA INÉS MAITRE, EDUARDO LORENZATTI,
ARGELIA LENARDÓN y SUSANA ENRIQUE**

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química, INTEC, Güemes 3450,
3000, Santa Fe, Argentina. E-mail: mimaitre@santafe-conicet.gov.ar

ABSTRACT

The sorptive mechanisms (adsorption and desorption) of soils determine the distribution of contaminants, and therefore their presence in the various environmental compartments, as well as their transport and degradation. In Argentina, the use of glyphosate for weed control has increased with the great expansion of soy fields. The aim of this work was to study the adsorption-desorption of glyphosate in two Argentinian soils: Typical Argiudol and Acuic Argiudol in regions of an intense agricultural activity, mainly of transgenic soy cultivation. Acid glyphosate (99%) and a commercial formulation (isopropilamonium salt 48%) were used. Both soils showed moderate to high glyphosate adsorption, being isopropilamonium salt more adsorbed than the acid glyphosate form. Desorption values between 51 and 69% were determined for both products by in-lab assays.

Key words:

glyphosate, sorption, soil contamination.

INTRODUCCIÓN

En la últimas décadas el cultivo de la soja tuvo un crecimiento sin precedentes dentro del sistema agrícola argentino, utilizándose la siembra directa como técnica conservacionista y semillas transgénicas resistentes al glifosato, desplazando al sistema de rotación de cultivos (Arregui *et al.*, 2003).

La participación de la provincia de Santa Fe en la producción nacional de soja en los últimos años fue del 25% aproximadamente, con un área sembrada cercana a las 3,5.10⁶ ha (SAGPYA, 2008). A su vez, en la provincia de Entre Ríos, comparando los decenios 1985/1995 y 1995/2005, el cultivo de soja registró un crecimiento del 692% en superficie y del 793% en producción (Rodríguez, *et al.* 2005).

Ligada al avance del cultivo se produjo un gran incremento de la utilización de herbicidas especialmente glifosato (N-fosfonometil glicina), promocionado tanto por su bondades como agrotóxico como por su fácil degradabilidad ambiental. Sin embargo, a pesar del uso masivo del glifosato y su discutida capacidad como contaminante del suelo (Piccolo *et al.*, 1994; WHO, 1994; Baylis, 2000; Getenga y Kengara, 2004; Toni, *et al.*, 2006) y efectos producidos sobre distintos organismos (Lajmanovich *et al.*, 2003), en Argentina se han realizado muy pocos estudios que involucren las interacciones suelo-glifosato.

La aplicación de glifosato en forma de aspersión permite que una gran cantidad de éste llegue al suelo e interactúe con él. El suelo ocupa un papel fundamental en la regulación de los contaminantes, condicionando el comportamiento y evolución de estos, su dispersión en el ambiente, la contaminación de acuíferos de reservas, la disminución de residuos en productos alimentarios y la conservación de la biodiversidad de fauna y flora autóctonas. El primer proceso que se espera que ocurra es la adsorción, determinada por la composición del suelo, seguida de una distribución del compuesto químico entre la fase adsorbida y la solución del suelo hasta alcanzar un equilibrio (Yong *et al.*, 1992). Si disminuye la concentración en la solución del suelo, el glifosato podría desorberse para restituir dicho equilibrio (Barriuso *et al.*, 1996).

Teniendo en cuenta las tres fases del suelo, sólida, líquida y gaseosa, tres tipos de interfases son posibles: sólido/gas, líquido/gas y sólido/líquido. Para los compuestos orgánicos con débil presión de vapor la interfase sólido/líquido es la más importante (Calvet *et al.* 1980). Por lo tanto podemos considerar como adsorción el pasaje de una fase líquida (solución del suelo) a la interfase sólida/líquida del suelo, siendo la desorción el fenómeno inverso. La capacidad de adsorción-desorción influye en forma directa o indirecta en la magnitud de los otros mecanismos que se producen en el suelo y está considerada como el principal proceso entre la fase sólida del suelo y sustancias contaminantes como los residuos de herbicidas (Calvet *et al.*, 1980; Condesso *et al.*, 1997; Guarracino *et al.*, 1999).

El propósito de este trabajo es evaluar en condiciones de laboratorio la adsorción-

desorción del glifosato ácido de 99% de pureza y de la formulación de sal de isopropilamonio comercial, analizando el comportamiento de acuerdo a su composición en relación a las características físicas y químicas de dos suelos.

Para ello, se realizaron experimentos con suspensiones de suelo, cuyos resultados se expresan mediante coeficientes de distribución (K_d), coeficientes de distribución normalizado respecto al C orgánico (K_{oc}) e isothermas de adsorción que establecen correlaciones entre concentraciones de plaguicidas en fase acuosa y adsorbidas sobre la partícula de suelo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para los ensayos de adsorción se utilizó glifosato ácido 99% de pureza (Chem Service) y sal de isopropilamonio formulada al 48%, de grado comercial, concentración corroborada previamente de acuerdo a AOAC (1990).

Como estándares se utilizó glifosato ácido y su metabolito el ácido aminometilfosfónico AMPA), (Chem Service 99 y 98% de pureza, respectivamente). Se empleó un cromatógrafo líquido de alta precisión (HPLC) modelo Waters 600 con columna de exclusión iónica, fase móvil ácido fosfórico al 0,05%, sistema de derivatización pos-columna a 38°C, detector de fluorescencia (excitación 340 nm y detección 455 nm) y procesador de datos Millennium³² Manager®.

Los suelos seleccionados fueron un Argiudol Típico de la localidad de Franck (31°35'S, 60°56'O) en la provincia de Santa Fe (Argentina) y un Argiudol Ácuico de la localidad de Oro Verde (33°43'S, 58°40'O), en la provincia de Entre Ríos (Argentina). El Argiudol Típico es un suelo bien drenado, con horizonte A₁ de 27 cm de espesor seguido de un B₁ donde se incrementa el contenido de arcilla sin llegar a valores muy elevados. Los horizontes son bien estructurados con buen contenido de materia orgánica. El Argiudol Ácuico de Entre Ríos es un suelo profundo, moderadamente bien drenado, con un epipedón oscuro, franco arcillo limoso y un horizonte argílico oscuro, franco arcillo-limoso, con moteados de hierro y manganeso. La permeabilidad es de lenta a muy lenta.

Las muestras se tomaron del horizonte superficial A₁ (0-25 cm) cuyos parámetros físicos y químicos se describen en el Tabla 1. En ambos casos se sabe que no se sembró soja durante al menos tres años; los análisis de control arrojaron valores de residuos de glifosato "no detectable".

	Argiudol Típico	Argiudol Ácuico
% Materia orgánica	2,30	2,64
% Carbono	1,33	1,53
% Nitrógeno	0,19	0,19
C/N (relación carbono/nitrógeno)	7,10	8,10
pH	6,30	7,20
E. Conductividad (μS/cm)	2,14	1,35
Arcilla (2 μm) %	10,50	27,6
Limo (2-50 μm) %	71,57	67,9
Arena (50-250 μm) %	16,99	4,20
Arena (250-1000 μm) %	0,94	0,30
Ca++ meq/100g	9,67	33,1
Mg++ meq/100g	0,38	3,52
Na+ meq/100g	0,36	0,31
K+ meq/100g	1,16	1,88
valor T (meq/100g)NH4	13,16	41,8
P205 ppm	20	40

Tabla 1. Características físico y químicas de los suelos.

A las muestras de suelo (2 g) secadas al aire y tamizadas por 9 mesh (2 mm) se les adicionó una solución acuosa de glifosato ácido, en una relación 1:5 (p/v). Las concentraciones de la solución fueron 25, 50, 75 y 100 mg/l⁻¹. No se agregó Cloruro de Calcio para evitar la formación de complejos Calcio-glifosato que incrementarían las adsorciones de herbicidas al suelo (Mammy y Barrisuso, 2005).

Previamente se determinó el tiempo de equilibrio por agitación durante 24 hs. Las muestras, en frascos de polipropileno (ASTM, 1993a), a temperatura ambiente y al abrigo de la luz solar, se agitaron mecánicamente a 90 ciclos/min durante 120 minutos hasta alcanzar el equilibrio entre la solución del suelo y la fase sólida (Fig. 1). Se separaron las fases por centrifugación durante 15 minutos a 2500 rpm., filtrando el líquido a través de 0,2 μm para analizar la concentración del herbicida por cromatografía líquida de Alta Precisión (HPLC). Para la sal de isopropilamonio, se utilizaron soluciones de 12, 31, 62 y 105 mg/l⁻¹, llevando a cabo el mismo procedimiento de laboratorio y análisis. Todas las determinaciones se efectuaron por triplicado.

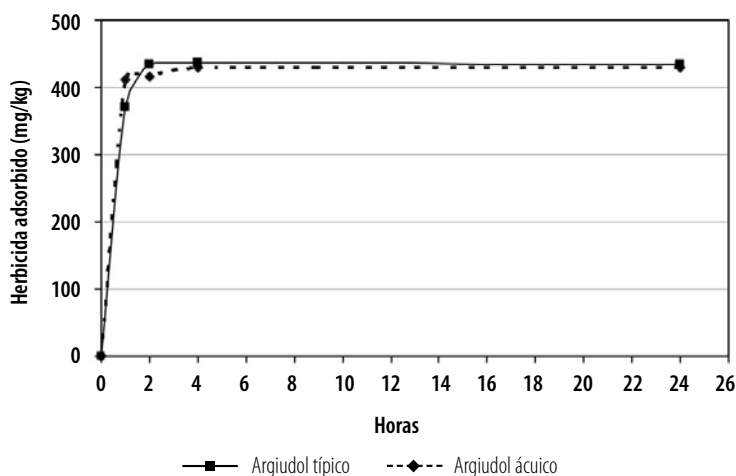


Figura1. Adsorción del glifosato ácido en cada suelo estudiado (mg kg^{-1}), en función del tiempo.

Para estudiar la desorción del herbicida, luego de la adsorción y separación de la solución, por centrifugación, se reemplazó el volumen exacto extraído (15 ml aproximadamente) por igual volumen de agua destilada calidad HPLC, se agitó dos horas hasta alcanzar el equilibrio, se centrifugó a 2000 rpm durante 15 minutos y se filtró el sobrenadante por $0,2 \mu\text{m}$. El proceso de desorción se repitió dos veces y luego se analizó la concentración del herbicida por HPLC de acuerdo a Bowman y Sans (1985). Todas las determinaciones se efectuaron por triplicado.

A partir de los resultados cromatográficos, se cuantificó las concentraciones de glifosato de la solución en equilibrio y por diferencia frente a lo sembrado se determinó la concentración del residuo adsorbido por g de suelo, de acuerdo a:

$$\frac{x}{m} = (C_i - C_e) \frac{V}{m}$$

donde:

x/m = cantidad adsorbida por unidad de masa de suelo (mg kg^{-1});

C_i = Concentración inicial (mg l^{-1});

C_e = Concentración de la solución en equilibrio (mg l^{-1});

V = Volumen de la suspensión suelo-solución (l)

m = peso de la muestra (kg).

Se aplicó el análisis de la varianza (ANOVA) a los datos experimentales obtenidos

(concentración de glifosato ácido y de sal de isopropilamonio) para evaluar la influencia de las características de cada suelo sobre la adsorción de ambos productos en los Argiudoles estudiados.

Para caracterizar la adsorción, se utiliza frecuentemente el coeficiente de distribución (partición o sorción) K_d , que define la relación entre la concentración del plaguicida adsorbido en el suelo y la concentración en la solución en equilibrio con dicho suelo.

Mediante el coeficiente de distribución (partición o sorción) K_d , que define la relación entre la concentración del plaguicida adsorbido en el suelo y la concentración en la solución en equilibrio con dicho suelo, se caracteriza la adsorción que ejerce cada suelo en estudio respecto de las soluciones de glifosato ácido y sal de isopropilamonio, según:

$$K_d = \frac{(C_s)}{(C_e)}$$

C_s = Concentración de glifosato en suelo mg/kg^{-1}

C_e = Concentración de glifosato en la solución del suelo mg/l^{-1} .

Al graficar las concentraciones adsorbidas frente a las de equilibrio se obtienen isothermas de adsorción descritas con el modelo de Freundlich, definido por:

$$\frac{x}{m} = k_f C_e^n$$

donde:

x/m = cantidad adsorbida por unidad de masa (mg kg^{-1});

C_e = concentración de la solución en equilibrio (mg l^{-1}),

k_f = constante empírica que indica la máxima adsorción en el rango usado y

n = constante de energía o factor de intensidad de la adsorción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los parámetros físicos y químicos de ambos suelos (Tabla 1) permiten apreciar diferencias en la concentración de los iones Calcio y Magnesio, en la proporción de arcilla, en el contenido de Fósforo soluble y en la capacidad de intercambio.

El tiempo de equilibrio del glifosato ácido, obtenido mediante experiencias previas de 24 hs, fue de 120 minutos (Fig.1).

En los ensayos de adsorción-desorción se observaron, para ambos suelos, valores de adsorción superiores a 1, lo que indicaría afinidad del plaguicida por los suelos (Gajbhiye

y Gupta, 2001) (Tabla 2, Fig. 2). Otros autores (Cheah *et al.*, 1997; Mamy y Barriuso, 2005) han documentado para el glifosato constantes de distribución mucho más elevados.

Teniendo en cuenta los valores de los coeficientes de distribución respecto al carbono orgánico del suelo (K_{oc}) se puede considerar que el glifosato posee movilidad en ambos Argiudoles, siguiendo el criterio de la ASTM (1993b) que indica que los compuestos con bajos valores de K_{oc} (0-500) se encuentran débilmente adsorbidos y por lo tanto son más móviles, mientras que, por el contrario, a partir de $K_{oc} = 500$ comienza a disminuir la movilidad (Tabla 2).

Las isotermas de sorción obtenidas para ambos suelos (Fig. 2 y 3), se ajustan a la ecuación de Freundlich siendo el $K_f = 8,99$ ($n = 0,91$) para el Argiudol Típico y $K_f = 13,81$ ($n = 0,88$) para el Argiudol Ácuico. Se observa afinidad de la solución del herbicida por la fase sólida, con una adsorción rápida a bajas concentraciones de glifosato, y más lentas a medida que aumenta la concentración.

Para ambos suelos se observan mayores adsorciones de la sal de isopropilamonio que de glifosato ácido hecho corroborado por los resultados de los K_d (Tabla 3) y las $K_f = 31,74$ ($n = 0,86$) en el caso del Argiudol Típico y $K_f = 24,27$ ($n = 0,91$) para el Argiudol Ácuico.

El análisis de la varianza señala que hay diferencia significativa ($p = 0,007$) respecto de la adsorción de glifosato ácido en ambos suelos estudiados, mientras que resultó no significativa ($p = 0,195$) para el caso de la sal de isopropilamonio, a un nivel de confianza del 95%.

Los porcentajes medios de desorción de las dos formulaciones del herbicida (ácido y sal) determinados para Argiudol Típico y Argiudol Ácuico fueron medianamente elevados (Tabla 4), en comparación con los de otros autores Piccolo y Celano (1994) y Cheah *et al.* (1997). Los Argiudoles evidencian una capacidad de desorción superiores a los suelos limosos y húmicos estudiados por Cheah (1997) que reporta valores de 5,1% y 0,7% respectivamente. Por otro lado están dentro de los máximos y mínimos (14,7% y 80,53%) reportados por Piccolo & Celano (1994) para cuatro suelos europeos.

La adsorción observada en el horizonte A_1 de ambos suelos se logra en tiempos relativamente cortos y es de grado medio a elevado. Siendo similar el contenido de carbono orgánico en ambos suelos, la adsorción algo mayor obtenida en el Argiudol Ácuico con solución de glifosato ácido, puede estar relacionada a la capacidad de intercambio catiónico y mayor contenido de arcilla. Las mayores adsorciones observadas en el producto comercial frente al glifosato puro nos llevan a considerar que no existe fuertes competencia por los sitios de adsorción entre el glifosato y los coadyuvantes que acompañan al producto formulado.

Argiudol Típico			Argiudol Ácuico	
C_i (mg l ⁻¹)	K_d (kg ⁻¹)	K_{oc} (kg ⁻¹)	K_d (kg ⁻¹)	K_{oc} (kg ⁻¹)
10	7,18	540	10,27	671
50	8,22	618	11,20	732
70	6,85	515	8,00	522
Media	6,87	516	9,66	631,2

C_i : Concentración inicial.

Tabla 2. Coeficientes de distribución (K_d) y coeficiente de distribución respecto del carbón orgánico (K_{oc}) del glifosato ácido en ambos suelos estudiados, a tres concentraciones del herbicida.

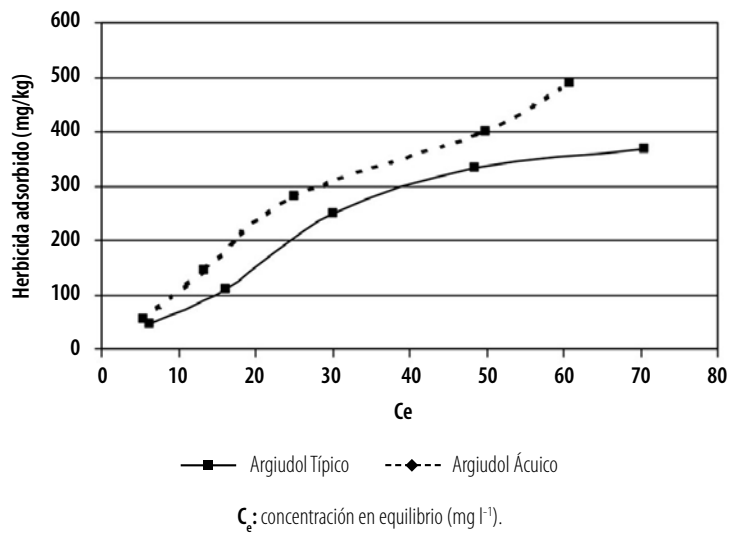


Figura 2. Isotermas de adsorción de glifosato ácido en cada suelo estudiado.

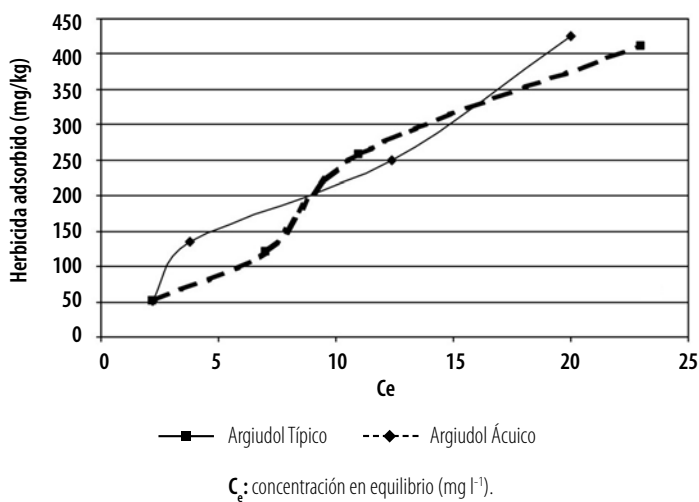


Figura 3. Isotermas de adsorción de la sal de isopropilamonio en ambos suelos.

Argiudol Típico			Argiudol Ácuico	
C _i (mg l ⁻¹)	K _d (kg ⁻¹)	K _{oc} (kg ⁻¹)	K _d (kg ⁻¹)	K _{oc} (kg ⁻¹)
12,4	23,57	1772	23,57	1540
31	35,0	2632	17,05	1114
62	24,38	1833	24,38	1553
105	18,05	1557	18,05	1180
Media	25,25	1949	20,76	1347

C_i: Concentración inicial.

Tabla 3. Coeficientes de distribución (K_d) y coeficiente de distrbución respecto del carbón orgánico (K_{oc}) de la sal de isopropilamonio en ambos suelos estudiados, a tres concentraciones del herbicida.

C_i (mg/l)	Argiudol Típico		Argiudol Ácuico	
	Sal de Isopropilamonio	Glifosato Acido	Sal de Isopropilamonio	Glifosato Acido
10	63,00	47,00	50,00	36,75
50	62,00	32,38	57,64	66,66
90	92,00	74	63,38	77,16
Promedio	69,00	51,12	57,67	60,19

C_i : Concentración inicial.

Tabla 4. Porcentaje de desorción de glifosato ácido y la sal de isopropilamonio.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos ponen en evidencia la importancia del fenómeno de adsorción-desorción como fase inicial en la regulación de residuos del herbicida glifosato en los dos suelos. Permite comprender que un valor reducido de recuperación de glifosato, luego de su aplicación en un suelo, obedece en gran parte a la adsorción de este a las partículas sólidas y no la degradación y deja un campo de estudio para evaluar la movilidad del residuo y su evolución ambiental.

Dado que los herbicidas se aplican a menudo con fertilizantes y debido que el fósforo inorgánico de los mismos puede competir por los sitios de adsorción con la porción fosfatada de la molécula de glifosato, este último quedaría disponible para ser lixiviado a través del perfil. Los porcentajes de desorción encontrados, sumados a las vías de circulación preferencial, permiten considerar la posibilidad de lixiviación de glifosato hacia horizontes inferiores, con los subsiguientes riesgos de contaminación de napas.

REFERENCIAS

- AOAC.** 1990. Glyphosate (technical) and pesticide formulation liquid chromatographic method. 983.10 (1984). *American Official Analytical Chemistry*. 205 pp.
- Arregui, C., A. Lenardón, D. Sánchez, M.I. Maitre, R. Scotta & S. Enrique.** 2003. Monitoring glyphosate residues in transgenic glyphosate soybean. *Pest Manag. Sci.* **60**: 163-167.
- ASTM.** 1993a. Standard test method for 24-h batch-type measurement of contamination sorption by soils and sediments, (Designation: D 4646-87). *American Society for Testing and Material*, Philadelphia, PA: 125-128.
- ASTM.** 1993b. Standard test method for determining sorption constant (K_{oc}) for organic chemical in soil and sediments. E 1195-87, (Reapproved 1993). *American Society for Testing and Materials*: 890-896.
- Barriuso, E., R. Calvet, M. Schiavon & G. Soulas.** (1996). Les pesticides et les polluants organiques des sol. Transformations et dissipation. *Étude et Gestion des Sols*, 3 (3): 279 -295.
- Baylis S. A.** 2000. Why glyphosate is a global herbicide: strengths, weaknesses and prospects. *Pest Management Science* **56**: 299-308.
- Bowman, B. & T. Sans.** 1985. Partitioning behaviour of insecticides in soil- water system. II Desorption hysteresis effects. *J. Environm. Qual.* **14** (2): 270-273.
- Calvet, R., M. Terce & J. Arvieu.** 1980. Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. I. Description du phénomène d'adsorption. *Ann. Agron.* **31** (1): 33-62.
- Cheah, U., R. Kirkwood & K. Lum.** 1997. Adsorption-desorption an mobility of four commonly used Pesticides in Malaysian Agricultural. *Soils. Pestic. Sci.* **50**: 53-63.
- Condeso, M.T., J. Caballero Burbano & L. Candela.** 1997. Caracterización de la movilidad del herbicida glifosato mediante estudios de laboratorio y de campo. Análisis de su evolución a través de la zona no saturada del acuífero costero de Maresme (Barcelona). *Hidrogeología* **13**: 57-22
- Gajbhiye, U. & S. Gupta.** 2001. Adsorption-desorption behaviour of flufenacet in five different soils of India. *Pest Management Science* **57**: 633-639.
- Gerritse, R., J. Beltrán & F. Fernández.** 1996. Adsorption de atrazine, simazine, and glyphosate in soils of the Gnangara Mound, Western Australia. *Aust. J. Soil Res.* **34**: 599-60.
- Getenga, Z.M., F.O. Kengara.** 2004. Mineralization of Glyphosate in Compost-Amended Soil under Controlled Conditions. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **72**: 266-275.
- Guarracino, P., L. Candela Ledó & J.E. Santos.** 1999. Simulación numérica del transporte del herbicida glifosato en la zona no saturada. Estudios de la zona no saturada del suelo, Eds R. Muñoz-Carpena A. Ritter, C. Tascón ICIA: Tenerife. ISBN 84-699-1258-5
- Lajmanovich, R., E. Lorenzatti, M. I. Maitre, S. Enrique and P. Pelzer.** 2003. Comparative Acute toxicity of the Commercial Herbicides Glyphosate to Neotropical Tadpoles *Scinax nasicus* (Anura: Hylidae). *Fresenius Environmental Bull.* **12**,3.
- Mamy, L & E. Barriuso.** 2005. Glyphosate adsorption in soils compared to herbicides replaced with the introduction of glyphosate resistant crops. *Chemosphere* **61** (6): 844-855.
- Piccolo, A., G. Celano, M. Arienzo & A. Mirabella.** 1994. Adsorption and desorption of glyphosate in some european soils. *J. Environ. Sci. Health B29*, (6): 1105-115.

- Piccolo, A. & G. Celano.** 1994. Hydrogen-bonding interaction between the herbicide glyphosate and water soluble humic substances. *Environmental Toxicology and Chemistry*. **13**, (11): 1737-1741.
- Rodríguez, M., P. Engler & R. Cancio.** 2005. Distribución geográfica, evolución de la superficie sembrada y de producción de sorgo granífero, maíz, soja y girasol en Entre Ríos (Período 1985-2005). Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria. Estación Experimental Paraná. Argentina. 7 p.
- Secretaría de Agricultura Ganadería Pesca y Alimentación (SAGPYA)** 2008. <http://www.sagpya.gov.ar>
- Toni, L., H. de Santana & Zaia.** 2006. Adsorção de glifosato sobre solos e minerais. *Quim. Nova*, **29** (4): 829-833.
- Yong, R., A. Mohamed & B. Warkentin.** 1992. Principles of contaminant transport in soils. *Development in Geotechnical Engineering*, 73. Elsevier. 326 pp.
- World Health Organization (WHO).** 1994. Environmental Health Criteria. Geneva. 59. Glyphosate, 177 p.

Recibido | Received: 16 de Octubre de 2007

Aceptado | Accepted: 16 de Junio de 2009